

Союз Советских  
Социалистических  
Республик



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

00872531

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 07.08.79 (21) 2808343/23-05

(51) М. Кл.

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.10.81. Бюллетень № 38

(53) УДК 678.664  
(088.8)

Дата опубликования описания 15.10.81

С 08 Г 71/04

(72) Авторы  
изобретения

М. М. Зелишвили, Р. Д. Кацарава и Т. М. Каргвелашвили

(71) Заявитель

Институт физиологии им. И. С. Бергташвили

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ

Изобретение относится к высокомолекулярным соединениям, а именно к синтезу полиуретанов, нашедших широкое применение в различных областях техники.

Известен способ получения полиуретанов конденсацией в растворе динозинката с диолами [1].

Недостатки известного способа - необходимость синтеза дорогостоящих динозинката, потеря растворимости полиуретанов в результате возникновения пространственных сшивок за счет взаимодействия уретановых группировок полимерных цепей с изоцианатными группами с образованием аллофаниатных структур и трудность получения линейных полимеров.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ получения полиуретанов поликонденсацией в растворе производных диолов с диолами с последующим высыпыванием полиуретана водой [2].

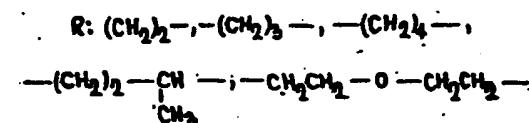
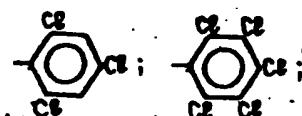
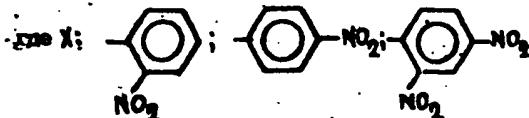
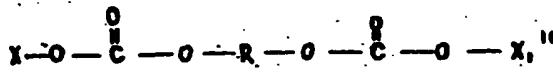
Недостатки такого способа получения полиуретанов - низкие выходы и низкие

вязкостные характеристики полимеров, обусловленные протеканием побочных процессов взаимодействия хлорформатных группировок с растворителями и третичными аминами, используемыми в качестве центрира хлористого водорода, что приводит к гибели функциональных групп; трудность хранения и транспортировки био-хлорформатов, обусловленная легкостью их гидролиза, сопровождающейся образованием монофункциональных примесей и увеличением давления (при гидролизе выделяются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ), а также протеканием интенсивной коррозии; неудобство работы с биохлорформатами, большинство из которых жидкости; трудность очистки био-хлорформатов, обусловленная их высокими температурами кипения, они очищаются лишь перегонкой в вакууме; невозможность синтеза линейных полиуретанов с боковыми функциональными группами (например  $\text{OH}$ -группами), с которыми хлорформаты активно реагируют.

BEST AVAILABLE COPY

Цель изобретения - получение поликонденсата линейного строения, растворимого в органических растворителях, а также повышение процента его выхода.

Указанный цель достигается тем, что в качестве производных диолов используют активированные бис-карбонаты диолов общей формулы



и поликонденсацию проводят при 75–120°C.

Полученные таким образом поликонденсаты полностью растворимы в органических растворителях, так как N,N'-диметилформамид (ДМФА), N,N'-диметиладипамид, N-метилхлорид, N-крезол, смесь тетрахлорэтанта с фенолом (3:1). Приведенная вязкость полученных поликонденсатов 0,5–1,6 дL/g в м-крезоле, выход 68–94% в зависимости от условий реакции и природы активированной группы.

Синтезированные полимеры характеризуются по приведенной вязкости их растворов и данными ИК-спектрального анализа.

Пример 1. К раствору 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамида (ГМДА) в 16,6 мл N,N'-диметилформамиде добавляют 4,06 г активированного бис-карбоната на основе 1,3-пропандиокса и n-нитрофенола при комнатной температуре. Наблюдается разогревание реакционного раствора в результате экзотермической реакции. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 45 мин, а затем помешают в стеклянную банку при 105°C (при комнатной температуре полимер выпадает из раствора, при нагревании до 105°C – гомогенный раствор). Перемешивание продолжают при 105°C в течение 2,5 ч и горячий реакционный раствор выливают в воду. Вы-

павший полимер отфильтровывают, промывают этиловым спиртом, экстрагируют спиртом в аппарате Сокслетта и сушат. Выход 88%;  $\eta_{\text{pr}}$  1,4 дL/g в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/dL.

Пример 2. Синтез поликонденсата осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве активированного бис-карбоната используют бис-[2,4-дinitро(карбофеноиск)-]–1,3-пропандиокс (ДНКФП). Выход поликонденсата 69%;  $\eta_{\text{pr}}$  0,80 дL/g в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/dL.

Пример 3. Синтез поликонденсата осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве активированного бис-карбоната используют бис-[2,4,6-трихлор(карбофеноиск)-]–1,3-пропандиокс (ТХКФП). Выход поликонденсата 83%;  $\eta_{\text{pr}}$  0,61 дL/g, в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/dL.

Пример 4. Синтез поликонденсата осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве активированного карбоната используют бис-пентахлор(карбофеноиск)-1,3-пропандиокс (ПХКФП). Выход поликонденсата 68%;  $\eta_{\text{pr}}$  0,48 дL/g в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/dL.

Пример 5. К раствору 1,16 г (0,01 моля) гексаметилендиамида в 16,7 мл N,N'-диметилформамиде добавляют 4,20 г бис-[n-нитро(карбофеноиск)-1,3-бутандиокс] (ПНКФБ). Наблюдается разогревание реакционного раствора в результате экзотермической реакции. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 0,5 ч, а затем при 75°C в течение 3 ч (полимер растворим в N,N'-диметилформамиде при комнатной температуре). Реакционный раствор выливают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, промывают водой, экстрагируют водой в аппарате Сокслетта и сушат. Выход 91%;  $\eta_{\text{pr}}$  0,96 дL/g в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/dL.

Пример 6. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 5, с той лишь разницей, что используют бис-пентахлор(карбофеноиск)-1,3-бутандиокс (ПХКФБ). Выход 71%;  $\eta_{\text{pr}}$  0,43 дL/g в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/dL.

Пример 7. Синтез полимера осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что реакцию проводят в гексаметофосфортиамиде. Выход поликонденсата 89%;  $\eta_{\text{pr}}$

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
ДНКФП	ДАДМ	-"	-	120	2,5	89	0,84
ПНКФП*	ОЭДА	-"	-	25	16	94	1,06

\* ПНКФП - бис-[*p*-нитро(карбофосокси)-1,3-пропандиол.

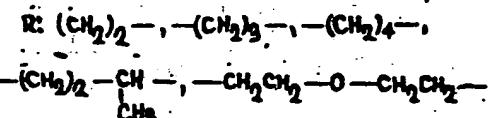
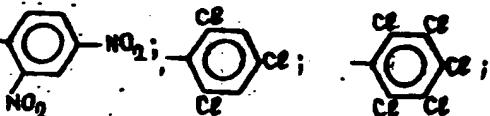
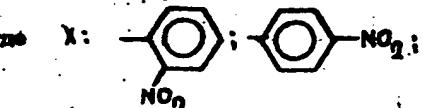
\*\* ГМФА - гексаметиленфортриамид.

Применение предлагаемого способа получения полиуретанов обеспечивает по сравнению с известными способами высокие выходы и вязкостные характеристики поливиниловых полиуретанов, обусловленные возможностью проведения поликонденсации в высокополярных растворителях (например, в *N,N*-диметилформамиде, гексаметиленфортриамиде) и отсутствием побочных реакций, приводящих к гибели функциональных групп; высокую гидролитическую устойчивость активированных бис-карбонатов, легкость транспортировки и хранения в течение продолжительного времени, отсутствие опасности выделения газообразных продуктов и, соответственно, повышения давления; отсутствие коррозии; строго линейную структуру полиуретанов, обусловленную отсутствием реакции ветвления и сшивки; легкость очистки исходных мономеров обычной перекристаллизации; возможность синтеза линейных полиуретанов с различными боковыми функциональными группами (например, -SH, -COOH, -OH группами), обусловленную высокой селективностью активированных карбонатных группировок, не взаимодействующих с указанными группами.

## Формула изобретения

Способ получения полиуретанов поликонденсацией в растворе производных ди-

олов с диаминами с последующим выделением полиуретанов, отличаясь тем, что, с целью получения полиуретанов линейного строения, растворимого в органических растворителях, а также повышения выхода и вязкостных характеристик в качестве производных диолов используют активированные бис-карбонаты диолов общей формулы:



и поликонденсацию проводят при 75-120°C.

## Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Саундерс Дж. и Фриз К. К. Химия

полиуретанов. М., "Химия", 1968.

2. Морган П. У. Поликонденсацион-

ный метод синтеза полимеров. Л., "Химия",

1970, с. 256 (прототип).

BEST AVAILABLE COPY

Составитель С. Пурине

Редактор С. Лыжова Техред Ж.Кастелевич

Корректор С. Шекмар

Заказ 8944/40 Тираж 533

Подпись

ВНИИЛИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раунарская наб., д. 4/5

Филиал ЛПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

0,7 да/г при 25°C в м-крезоле, С 0,5 г/дл.

П р и м е р 8. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что в качестве катализатора в реакционную смесь вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля триэтиламина на 1 моль димамина). Выход полиуретана 90%,  $T_{\text{пр}}$  1,6 да/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

П р и м е р 9. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с примером 2 с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля на 1 моль димамина). Выход полиуретана 82%;  $T_{\text{пр}}$  0,75 да/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

П р и м е р 10. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с примером 3, с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят триэтиламин (из расчета 2,2 моля на 1 моль димамина). Выход полиуретана 88%,  $T_{\text{пр}}$  0,85 да/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

П р и м е р 11. Синтез полиуретана осуществляют в соответствии с примером 4, с той разницей, что в реакционную смесь в качестве катализатора вводят триэтиламины (из расчета 2,2 моля на 1 моль димамина). Выход 79%;  $T_{\text{пр}}$  0,75 да/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

П р и м е р 12. Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той лишь разницей, что вместо гексаметилендиамина используют 4,4-диминодифенилиметан (ЛАДМ) в реакцию проводят при 120°C. Выход полимера, 89%,  $T_{\text{пр}}$  0,84 да/г в м-крезоле при 25°C, С 0,5 г/дл.

П р и м е р 13. Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1; с той разницей, что пользуются N-(2-оксистеяно)-триэтиламины (ОЭДА), а поликонденсацию проводят при комнатной температуре в течение 16 ч. Выход полимера 94%;  $T_{\text{пр}}$  1,06 да/г в диаметилформамиде при 25°C, С 0,5 г/дл.

Основные характеристики полученных полиуретанов приведены в таблице.

Активиро- ванный бис-корбо- кат	Димами	Раство- ритель (ре- акционная среда)	Катализа- тор	Темпера- тура ре- акции, °C	Продо- должен- ность реакции, ч	Выход, % вос- точения	$T_{\text{пр}}$ , да/г (в м-крезо- ле при 25°C, С 0,5 г/дл)
1	2	3	4	5	6	7	8
ПНКФГ*	ГМДА	ДМФА	-	105	2,5	88	1,40
ДНКФП	-"-	-"-	-	105	2,5	69	0,70
ТХКФП	-"-	-"-	-	105	2,5	83	0,61
ПХКФП	-"-	-"-	-	105	2,5	68	0,66
ПНКФБ	-"-	-"-	-	75	3,0	91	0,96
ЛХКФБ	-"-	-"-	-	75	3,0	71	0,43
ПНКФП*	-"-	ГМФА**	-	105	2,5	89	0,70
	-"-	ДМФА	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	90	1,60
ДНКФП	-"-	-"-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	82	0,75
ТХКФЛ	-"-	-"-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	88	0,85
ПХКФП	-"-	-"-	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	105	2,5	79	0,75

BEST AVAILABLE COPY

2/19/1

003515950

WPI Acc No: 1982-67835E/ 198232

Mfr. of polyurethane by polycondensation of diamine - using activated bis-carbonate diol reagent to give linear structure and solubility in organic solvents

Patent Assignee: PHYSIOLOGY INST (PHYS-R)

Inventor: KARTVELISH T M; KATSARAVA R D; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 872531	B	19811015			198232	B

Priority Applications (No Type Date): SU 2808343 A 19790807

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 872531	B	4		

Abstract (Basic): SU 872531 B

Mfr. of polyurethane uses activated bis-carbonate diol (I) (as diol deriv.) of formula: X-O-CO-O-R-O-CO-O-X (I) (where X is ortho- or para-nitrophenyl, 2,4-dinitro-phenyl, 2,4,5-trichlorophenyl or penta-chloro-phenyl gps. R is -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) and reaction temp. 75-120 deg. C to give prod. with linear structure, solubility in organic solvent (e.g. DMF), and increased yield (69-94%) and viscosity characteristics (e.g. intrinsic visc. is 0.5-1.6 dl/g. in m-cresol). As previously, the process involves polycondensn. of iol deriv. and diamine.

In an example, 4.06g activated bis-carbonate (based on 1,3-propandiol and p-nitrophenol) are added at room temp. to a soln. of 1.16g (0.01 moles) hexamethylenediamine in 16.6ml. N,N-dimethyl formamide before stirring 45 mins. at room temp. and 2.5 hrs. at 105 deg. C. The polymeric prod. is pptd. by water. After extg. with ethanol the prod. is dried to give: yield 88%; intrinsic visc. 1.4 dl/g. in m-cresol at 25 deg. C.). Bul. 38/15.10.81. (4pp)

Title Terms: MANUFACTURE; POLYURETHANE; POLYCONDENSATION; DI; AMINE; ACTIVATE; DI; CARBONATE; DIOL; REAGENT; LINEAR; STRUCTURE; SOLUBLE; ORGANIC; SOLVENT

Derwent Class: A25

International Patent Class (Additional): C08G-071/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-G

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0226 0230 1299 1319 1321 1323 1325 1329 1715  
3117 1723 1727 1913 2043 2064 2152 2172 2559 2575

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 013 026 046 150 151 157 163 169 170 171 172 173 200 206 207 208 225  
262 273 293 34- 344 346 355 398 512 532 537 59& 689 724

BEST AVAILABLE COPY